

Process for the preparation of pure 1,2-dichloroethane by oxychlorination

Patent Number: DE4303086

Publication

date: 1994-08-18

Inventor(s): LORK WINFRIED DIPL ING (DE); PERKOW HELMUT DIPL CHEM DR (DE); AUER EBERHARD DIPL CHEM DR (DE); ADAM HARALD (DE); KERP PETER (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested

Patent: ☒ DE4303086

Application

Number: DE19934303086 19930204

Priority Number

(s): DE19934303086 19930204

IPC

Classification: C07C19/045; C07C17/156

EC

Classification: C07C17/156

Equivalents:

Abstract

A process for the preparation of pure 1,2-dichloroethane by oxychlorination of ethylene with hydrogen chloride and oxygen at temperatures of 190 to 250°C and pressures of 2 to 6 bar in the presence of a catalyst consisting of copper(II) chloride on a support in a fluidised bed, fluidised by circulating gas, as a reaction zone is given, which is characterised in that a) the circulating gas together with ethylene in the volume ratio from (2.5 to 10):1 heated to 80 to 175°C is introduced into the reaction zone via a 1st heating zone and hydrogen chloride together with oxygen in the volume ratio from (3.3 to 4.0):1 heated to 80 to 175°C is likewise introduced into the reaction zone via a 2nd heating zone and an ethylene/hydrogen chloride ratio of 1:(1.90 to 2.05) is established; b) the reaction gas is washed with sodium hydroxide in countercurrent in a wash zone after the reaction zone, the pH of the wash sodium hydroxide solution draining from the wash zone being kept between 3 and 7.5; c) the wash sodium hydroxide solution draining from the wash zone is fed to a residence zone, adjusted to a pH between 9 and 10.5 by addition of sodium hydroxide solution and kept in the residence zone at a temperature of 80 to 100°C for a period of 30 to 120 minutes; d) 180 to 350 g of sodium hydroxide solution per 100 kg of 1,2-dichloroethane are withdrawn from the residence zone, additional sodium hydroxide solution is metered into the wash sodium hydroxide solution draining from the wash zone and in the wash zone ... Original abstract incomplete.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

18) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12) Patentschrift
10) DE 43 03 086 C 2

5) Int. Cl.®:
C07 C 19/045
C07 C 17/158

21) Aktenzeichen: P 43 03 086.8-42
22) Anmeldetag: 4. 2. 93
43) Offenlegungstag: 18. 8. 94
45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 5. 98

DE 43 03 086 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73) Patentinhaber:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

72) Erfinder:
Lork, Winfried, Dipl.-Ing., 50374 Erftstadt, DE;
Perkow, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 50354 Hürth, DE;
Auer, Eberhard, Dipl.-Chem. Dr., 50374 Erftstadt, DE;
Adam, Harald, 50374 Erftstadt, DE; Kerp, Peter,
50374 Erftstadt, DE

53) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 40 33 048 A1
US 39 88 300

64) Verfahren zur Herstellung von reinem 1,2-Dichlorethan durch Oxichlorierung

57) Verfahren zur Herstellung von reinem 1,2-Dichlorethan durch Oxichlorierung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen von 180 bis 250°C und Drucken von 2 bis 8 bar in Gegenwart eines aus Kupfer(II)-chlorid auf einem Träger bestehenden Katalysators in einem durch Kreislaufgas fluidisierten Wirbelbett als Reaktionszone, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) über eine 1. Aufheizzone das Kreislaufgas gemeinsam mit Ethylen im Volumen-Verhältnis von (2,5 bis 10) : 1 auf 80 bis 175°C erwärmt in die Reaktionszone einführt und über eine 2. Aufheizzone Chlorwasserstoff gemeinsam mit Sauerstoff im Volumenverhältnis von (3,3 bis 4,0) : 1 auf 80 bis 175°C erwärmt ebenfalls in die Reaktionszone einführt und ein Ethylen/Chlorwasserstoff-Verhältnis von 1 : (1,80 bis 2,05) einstellt;

b) das Reaktionsgas nach der Reaktionszone im Gegenstrom in einer Waschzone mit Natronlauge wäscht, wobei der pH-Wert der aus der Waschzone ablaufenden Waschnatronlauge zwischen 3 und 7,5 gehalten wird;

c) die aus der Waschzone ablaufende Waschnatronlauge einer Verweilzone zuführt, durch Natronlaugezusatz auf einen pH-Wert zwischen 9 bis 10,5 einstellt und über einen Zeitraum von 30 bis 120 Minuten in der Verweilzone bei einer Temperatur von 80 bis 100°C hält;

d) aus der Verweilzone 180 bis 350 g Natronlauge pro 100 kg 1,2-Dichlorethan entnimmt, zusätzliche Natronlauge der aus der Waschzone ablaufenden Waschnatronlauge zudosiert und in die Waschzone rückführt;

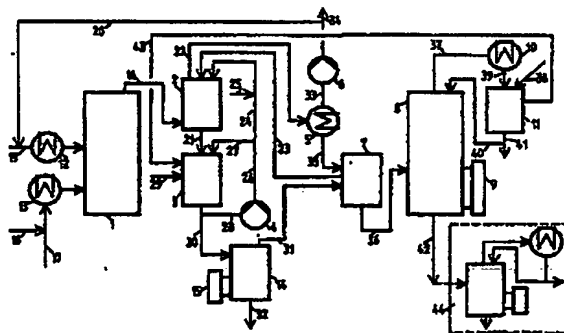
e) aus der Verweilzone einen anderen Teil Natronlauge entnimmt, diesen Teil einer Strippzone zuführt, aus welcher die gestrippte flüssige Phase als Abwasser aus dem Verfahren ausgeschleust wird und die kondensierten Leichtsieder in die Trennzone der Stufe g) rückführt;

f) das gewaschene Reaktionsgas der Waschzone in einer Kondensationszone in nichtkondensiertes Kreislaufgas, welches man in die Reaktionszone rückführt, und flüssige Phase trennt;

g) die flüssige Phase in einer Trennzone in Wasser, welches

in die Waschzone rückgeführt wird, und Rohdichlorethan trennt;

h) das Rohdichlorethan in einer Destillationszone reinigt, indem man dem als Kopfprodukt anfallenden Gemisch aus Wasser und Leichtsiedern Natronlauge zusetzt, die anfallende wäßrige Natronlauge in die Waschzone rückführt und die kondensierten Leichtsieder aus dem Verfahren ausschleust und das Reindichlorethan als Sumpfprodukt der Destillationszone entnimmt.



DE 43 03 086 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem 1,2-Dichlorethan durch Oxichlorierung von Ethylen, Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen von 190 bis 250°C und Drucken von 2 bis 6 bar in Gegenwart eines aus Kupfer(II)-chlorid auf einem Träger bestehenden Katalysators in einem durch Kreislaufgas fluidisierten Wirbelbett als Reaktionszone.

Derartige Verfahren gehören seit langem zum Stand der Technik.

In der DE-A-40 33 048 ist beispielsweise ein Oxichlorierungsverfahren beschrieben, welches den neuesten Stand der Technik zum erfindungsgemäßen Verfahren darstellt und im beigefügten Vergleichsbeispiel ausführlich erörtert ist.

In der US-A-3.996.300 ist ein Verfahren zur Umwandlung von Chloral zu Chloroform mit Hilfe von Natronlauge beschrieben, bei dem ein pH-Wert von 7,8 bis 9,3 für die Zerstörung des Chlorals notwendig ist. Um die Menge an Chloral auf 0% zu senken, ist insbesondere ein pH-Wert von mindestens 8,0 notwendig.

Nachteilig bei dem Verfahren der US-A-3.996.300 ist jedoch, daß auch ein erheblicher Anteil des Kohlendioxids aus dem Reaktionsgas entfernt wird, so daß unnötigerweise Natronlauge verbraucht wird.

Gegenüber diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe, die Ausbeute, bezogen auf Ethylen und Chlorwasserstoff, weiter zu verbessern und die 1,2-Dichlorethan-Qualität durch eine geänderte Verfahrensweise so zu ändern, daß auf eine Reindestillations-Kolonne verzichtet werden kann, das reine 1,2-Dichlorethan im wesentlichen frei von Eisenchlorid ist und ohne eine weitere Abtrennung von Hochsiedern direkt in der 1,2-Dichlorethan-Spaltung zur Vinylchloridherstellung eingesetzt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von reinem 1,2-Dichlorethan durch Oxichlorierung von Ethylen, Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen von 190 bis 250°C und Drucken von 2 bis 6 bar in Gegenwart eines aus Kupfer(II)-chlorid auf einem Träger bestehenden Katalysators in einem durch Kreislaufgas fluidisierten Wirbelbett als Reaktionszone ist dadurch gekennzeichnet, daß man

a) über eine 1. Aufheizzone das Kreislaufgas zusammen mit Ethylen im Volumenverhältnis von (2,5 bis 10) : 1 auf 80 bis 175°C erwärmt in die Reaktionszone eindosiert und über eine 2. Aufheizzone Chlorwasserstoff mit Sauerstoff im Volumenverhältnis von (3,3 bis 4,0) : 1 auf 80 bis 175°C erwärmt ebenfalls in die Reaktionszone einführt und ein Ethylen/Chlorwasserstoff-Verhältnis von 1 : (1,90 bis 2,05) einstellt;

b) das Reaktionsgas nach der Reaktionszone im Gegenstrom in einer Waschzone mit Natronlauge wäscht, wobei der pH-Wert der aus der Waschzone ablaufenden Waschnatronlauge zwischen 3 und 7,5 gehalten wird;

c) die aus der Waschzone ablaufende Waschnatronlauge einer Verweilzone zuführt, durch Natronlaugezusatz auf einen pH-Wert zwischen 9 bis 10,5 einstellt und über einen Zeitraum von 30 bis 120 Minuten in der Verweilzone bei einer Temperatur von 80 bis 100°C hält;

d) aus der Verweilzone 180 bis 350 g Natronlauge pro 100 kg 1,2-Dichlorethan entnimmt, zusätzliche Natronlauge der aus der Waschzone ablaufenden

Waschnatronlauge zudosiert und in die Waschzone rückführt;

e) aus der Verweilzone einen anderen Teil Natronlauge entnimmt, diesen Teil einer Strippzone zuführt, aus welcher die gestrippte flüssige Phase als Abwasser aus dem Verfahren ausgeschleust wird, und die kondensierten Leichtsieder in die Trennzone der Stufe g) rückführt;

f) das gewaschene Reaktionsgas der Waschzone in einer Kondensationszone in nicht kondensiertes Kreislaufgas, welches man in die Reaktionszone rückführt, und flüssige Phase trennt;

g) die flüssige Phase in einer Trennzone in Wasser, welches in die Waschzone rückgeführt wird, und Rohdichlorethan trennt;

h) das Rohdichlorethan in einer Destillationszone reinigt, indem man dem als Kopfprodukt anfallenden Gemisch aus Wasser und Leichtsiedern Natronlauge zusetzt, die anfallende wäßrige Natronlauge in die Waschzone rückführt, die kondensierten Leichtsieder aus dem Verfahren ausschleust und das Reindichlorethan als Sumpfprodukt der Destillationszone entnimmt.

Erfindungsgemäß setzt man dem Kopfprodukt der Destillationszone 5 bis 40 g Natronlauge, berechnet als NaOH pro 100 kg abgezogenes Reindichlorethan, zu.

Besonders hohe Ausbeuten werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht, wenn man in der Reaktionszone ein Ethylen/Chlorwasserstoff-Verhältnis von 1 : (1,98 bis 2,0) einstellt.

Mit dem Verfahren der Erfindung ist es nunmehr möglich, 1,2-Dichlorethan in einer Reinheit von größer als 99,8%, mit einer Ausbeute von mehr als 99,2%, bezogen auf den Ethylen- und Chlorwasserstoffumsatz, herzustellen. Das 1,2-Dichlorethan enthält weniger als 1 mg/kg Eisenchlorid.

Das Kreislaufgas besteht je nach Reinheit der eingesetzten Produkte aus folgenden Bestandteilen (Angaben in Volumenprozenten): N₂ (10 bis 60), CO₂ (20 bis 70), Ar (5 bis 15), C₂H₄ (1 bis 5), C₂H₆ (0,1 bis 2), CH₄ (0,1 bis 2), H₂ (1 bis 2), O₂ (0,1 bis 3) und C₂H₄Cl₂ (0,5 bis 3,0).

Bei erhöhter Kondensationstemperatur erhöht sich der Partialdruck des C₂H₄Cl₂ entsprechend.

Die Erfindung wird anhand der Fig. 1 näher erläutert. Der Stand der Technik, wie er sich aus der DE-A-40 33 048 ergibt, wird anhand der Fig. 2 beschrieben.

Beispiel gemäß Fig. 1

Der 2. Aufheizzone 13 werden 6000 Nm³/h Chlorwasserstoff durch die Chlorwasserstoffleitung 17 und 1545 Nm³/h Sauerstoff durch die Sauerstoffleitung 18 zugeführt und in die Reaktionszone 1 mit einer Temperatur von 140°C eingeblasen. Der 1. Aufheizzone 12 werden 10 000 Nm³/h Kreislaufgas durch die Kreislaufleitung 20 und 3000 Nm³/h Ethylen durch die Ethylenleitung 19 zugeführt und in die Reaktionszone 1 mit einer Temperatur von 140°C eingeblasen.

Die Reaktionszone 1 bestand aus einem Wirbelschichtreaktor mit Dampferzeuger zur Abführung der Reaktionswärme; das abreagierte Reaktionsgas strömte aus dem Wirbelschichtreaktor mit einer Temperatur von 210°C durch die Reaktionsgasleitung 16 in den unteren Teil der Waschzone 2. Die Waschzone 2 bestand aus einer Kolonne (Ø 2200 mm) mit 8 Ventilböden. In der Waschzone 2 wurde das Reaktionsgas bis auf eine Temperatur von 95 bis 98°C durch eine Natronlauge-

wäsche gekühlt.

Die heiße Natronlauge lief durch die Ablaufleitung 21 in die Verweilzone 3. Die Verweilzone 3 bestand aus einem 7 m³-Behälter, der gleichzeitig auch als Pumpenvorlage für die Umwälzpumpe 4 diente. Aus der Verweilzone 3 wurde die Waschnatronlauge (25 m³/h) durch die Saugleitung 28, die Umwälzpumpe 4, die Druckleitung 26, die Leitung 24 in die Waschzone 2 (10 m³/h) gepumpt. Der pH-Wert der Waschnatronlauge in der Ablaufleitung 21 wurde durch eine Natronlaugeeinspeisung 25 auf 5,5 gehalten. Ein Teilstrom (10 m³/h) Waschnatronlauge wurde aus der Druckleitung 26 über die Leitung 27 in die Verweilzone 3 abgezweigt. Durch Zugabe von Natronlauge über die Leitung 29 wurde der pH-Wert in der Verweilzone auf 10 gehalten. Die in der Verweilzone 3 anfallende zusätzliche flüssige Phase wurde kontinuierlich über die Entnahmeleitung 30 in die Strippkolonne 14 mit Verdampfer 15 überführt. Die abgestrippten Leichtsieder wurden über die Ableitung 31 in die Trennzone 7 geleitet, das Sumpfprodukt der Strippkolonne wurde über die Ablaufleitung 32 in eine zentrale Abwasseraufbereitung abgegeben. Die gewaschenen und gekühlten Reaktionsgase wurden durch die Gasleitung 22 aus der Waschzone 2 in die Kondensationszone 5 geleitet.

Nicht kondensiertes Kreislaufgas wurde durch die Leitung 33 zum Kreislaufkompressor 6 geführt und über die Kreislaufleitung 20 zur Reaktionszone 1 rückgeführt. Ein Teil des Kreislaufgases wurde über die Abgasleitung 34 ausgeschleust. Über die Kondensatleitung 35 wurde das Kondensat in der Trennzone 7, einem 25 m³-Behälter mit Schauglas, gesammelt und getrennt. Die obere wäßrige Phase wurde über die Leitung 23 in die Waschzone rückgeführt, die untere Rohdichlorethan-Phase wurde über die Leitung 36 in die Destillationszone 8 geleitet. Die Destillationszone 8 bestand aus einer Siebboden-Kolonne (Ø 2000 mm) mit Verdampfer 9. Die Brödenleitung 37 führte zum Kondensator 10. Das gebildete Kondensat floß über Leitung 39 in den Abscheider 11. Über die Natronlaugeleitung 38 wurden 1,5 kg/h NaOH in Form einer 10 gew%igen Natronlauge zugesetzt. Aus dem Abscheider 11 wurde über Leitung 43 die obere wäßrige Phase in die Verweilzone 3 rückgeführt. Die 1,2-Dichlorethan-Phase aus dem Abscheider 11 wurde über die Rücklaufleitung 40 in die Destillationszone 8 rückgeführt. 5,4 kg/h Leichtsieder wurden durch die Leichtsiederausschleuseleitung 41 zusammen mit 1,1 kg/h 1,2-Dichlorethan aus dem Verfahren ausgeschleust. Dem Sumpf der Destillationszone 8 wurde reines 1,2-Dichlorethan über die Produktleitung 42 entnommen.

In die Fig. 1 wurde die bisher benötigte Reindestillation 44 skizziert.

Der Destillationszone 8 wurden 13 154 kg/h reines 1,2-Dichlorethan entnommen.

Das entspricht einer Ausbeute von 99,22% bezogen auf Ethylen und 99,27% bezogen auf Chlorwasserstoff.

Als Verunreinigungen enthielt das reine 1,2-Dichlorethan noch

< 10 mg/kg 2-Chlorethanol
< 10 mg/kg Chloral
1500 mg/kg 1,1,2-Trichlorethan
und < 1 mg/kg Eisenchlorid.

Vergleichsbeispiel gemäß Fig. 2 (Stand der Technik)

5910 Nm³/h Chlorwasserstoff wurden über Leitung 1

und Vorwärmer 2 auf 140°C erhitzt, 1580 Nm³/h Sauerstoff wurden über Leitung 3 und Vorwärmer 4 auf 140°C erhitzt und gemeinsam in den Reaktor 7 eingeleitet. 3000 Nm³/h Ethylen wurden über Leitung 5 und Vorwärmer 6 auf 140°C erhitzt und 10 000 Nm³/h Kreislaufgas über Leitung 24 und Vorheizer 23 auf 140°C erhitzt und gemeinsam dem Reaktor 7 zugeführt. Das Reaktionsgas wurde mit einer Temperatur von 210°C durch die Leitung 8 in die Kondensationsstufe 9 eingeführt und hier mit Kondensat aus der Kondensationsstufe 9 gewaschen. Das gewaschene Reaktionsgas wurde im Kühler 11 gekühlt und im Trenngefäß 12 grob getrennt. Die anfallende wäßrige Schicht wurde in die Kondensationsstufe 9 rückgeführt, die Rohdichlorethan-Phase wurde über Leitung 13 abgezogen und zur weiteren destillativen Auftrennung in 2 Destillationskolonnen weiter gereinigt; die Gasphase des Trenngefäßes wurde im Kühler nochmals gekühlt. Anfallendes Kondensat wurde im Abscheider abgetrennt und in das Trenngefäß 12 rückgeführt, nicht kondensiertes Gas wurde über Leitung 20 und 22 und Kompressor 21 als Kreislaufgas in den Reaktor 7 rückgeführt. Über Leitung 19 wurde überschüssiges Kreislaufgas als Abgas ausgeschleust. Aus der Kondensationsstufe 9 wurde überschüssiges Washwasser über Leitung 26 abgezogen und über eine Strippkolonne in die Abwasserreinigung abgelassen.

Die Ausbeute an gereinigtem 1,2-Dichlorethan betrug

98%, bezogen auf Ethylen.

Das gereinigte 1,2-Dichlorethan enthielt als Verunreinigungen

250 mg/kg 2-Chlorethanol
450 mg/kg Chloral
800 mg/kg 1,1,2-Trichlorethan
< 1 mg/kg Eisenchlorid

Das Rohdichlorethan vor der Reinigung enthielt als Verunreinigungen

1200 mg/kg 2-Chlorethanol
1400 mg/kg Chloral
3000 mg/kg 1,1,2-Trichlorethan
und 10 mg/kg Eisenchlorid, berechnet als Eisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von reinem 1,2-Dichlorethan durch Oxichlorierung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen von 190 bis 250°C und Drucken von 2 bis 6 bar in Gegenwart eines aus Kupfer(II)-chlorid auf einem Träger bestehenden Katalysators in einem durch Kreislaufgas fluidisierten Wirbelbett als Reaktionszone, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) über eine 1. Aufheizzone das Kreislaufgas gemeinsam mit Ethylen im Volumen-Verhältnis von (2,5 bis 10) : 1 auf 80 bis 175°C erwärmt in die Reaktionszone einführt und über eine 2. Aufheizzone Chlorwasserstoff gemeinsam mit Sauerstoff im Volumenverhältnis von (3,3 bis 4,0) : 1 auf 80 bis 175°C erwärmt ebenfalls in die Reaktionszone einführt und ein Ethylen/Chlorwasserstoff-Verhältnis von 1 : (1,90 bis 2,05) einstellt;

b) das Reaktionsgas nach der Reaktionszone im Gegenstrom in einer Waschzone mit Natronlauge wäscht, wobei der pH-Wert der aus der Waschzone ablaufenden Waschnatronlauge zwischen 3 und 7,5 gehalten wird;

- c) die aus der Waschzone ablaufende Waschnatronlauge einer Verweilzone zuführt, durch Natronlaugezusatz auf einen pH-Wert zwischen 9 bis 10,5 einstellt und über einen Zeitraum von 30 bis 120 Minuten in der Verweilzone bei einer Temperatur von 80 bis 100°C hält; 5
- d) aus der Verweilzone 180 bis 350 g Natronlauge pro 100 kg 1,2-Dichlorethan entnimmt, zusätzliche Natronlauge der aus der Waschzone ablaufenden Waschnatronlauge zudosiert und in die Waschzone rückführt; 10
- e) aus der Verweilzone einen anderen Teil Natronlauge entnimmt, diesen Teil einer Strippzone zuführt, aus welcher die gestrippte flüssige Phase als Abwasser aus dem Verfahren ausgeschleust wird und die kondensierten Leichtsieder in die Trennzone der Stufe g) rückführt; 15
- f) das gewaschene Reaktionsgas der Waschzone in einer Kondensationszone in nichtkondensiertes Kreislaufgas, welches man in die Reaktionszone rückführt, und flüssige Phase trennt; 20
- g) die flüssige Phase in einer Trennzone in Wasser, welches in die Waschzone rückgeführt wird, und Rohdichlorethan trennt; 25
- h) das Rohdichlorethan in einer Destillationszone reinigt, indem man dem als Kopfprodukt anfallenden Gemisch aus Wasser und Leichtsiedern Natronlauge zusetzt, die anfallende wäßrige Natronlauge in die Waschzone rückführt und die kondensierten Leichtsieder aus dem Verfahren ausschleust und das Reindichlorethan als Sumpfprodukt der Destillationszone entnimmt. 30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Kopfprodukt der Destillationszone 5 bis 40 g Natronlauge, berechnet als NaOH pro 100 kg abgezogenes Reindichlorethan, zusetzt. 35
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Reaktionszone ein Ethylen/Chlorwasserstoff-Verhältnis von 1 : (1,98 bis 2) einstellt. 40

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

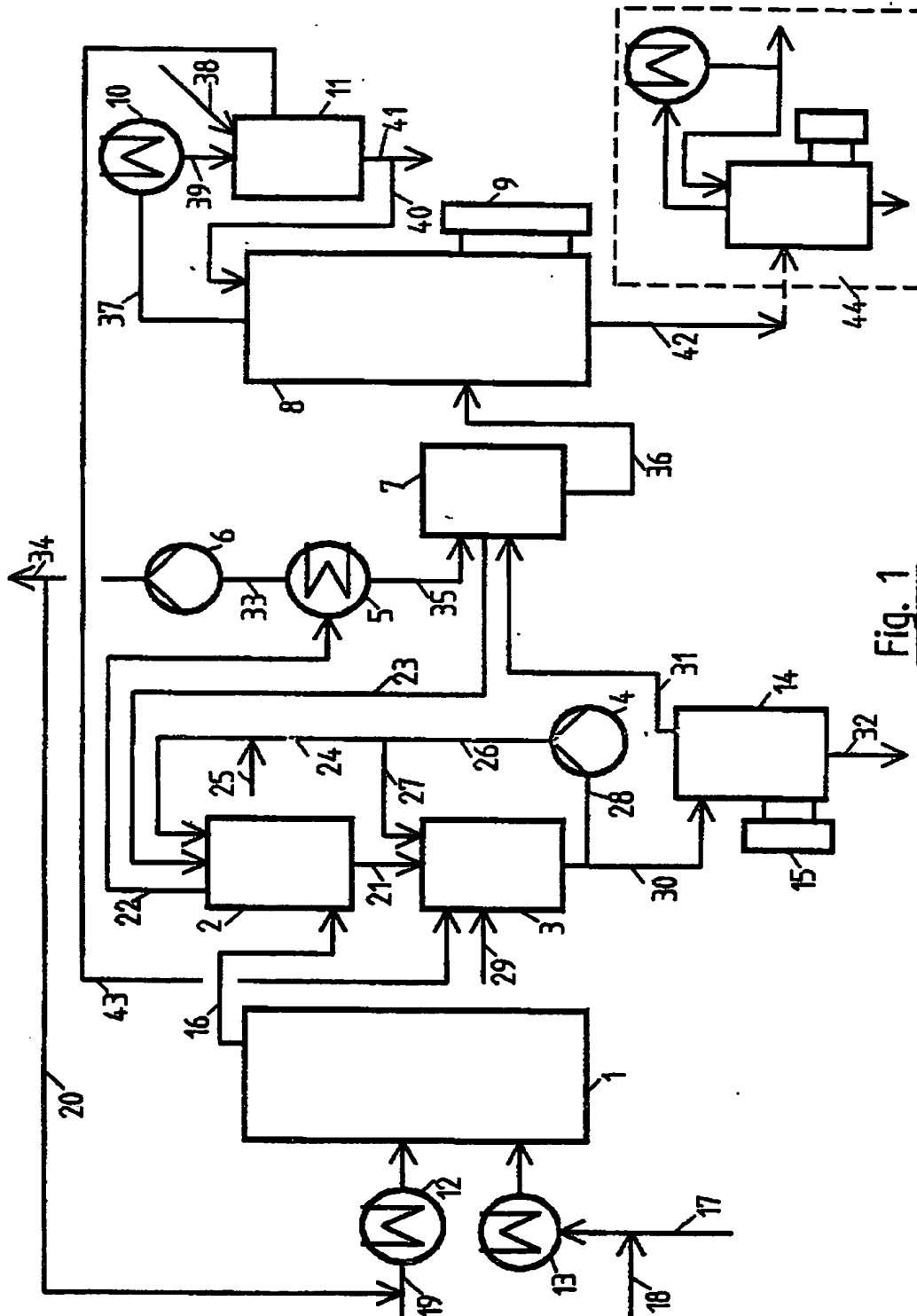


Fig. 1

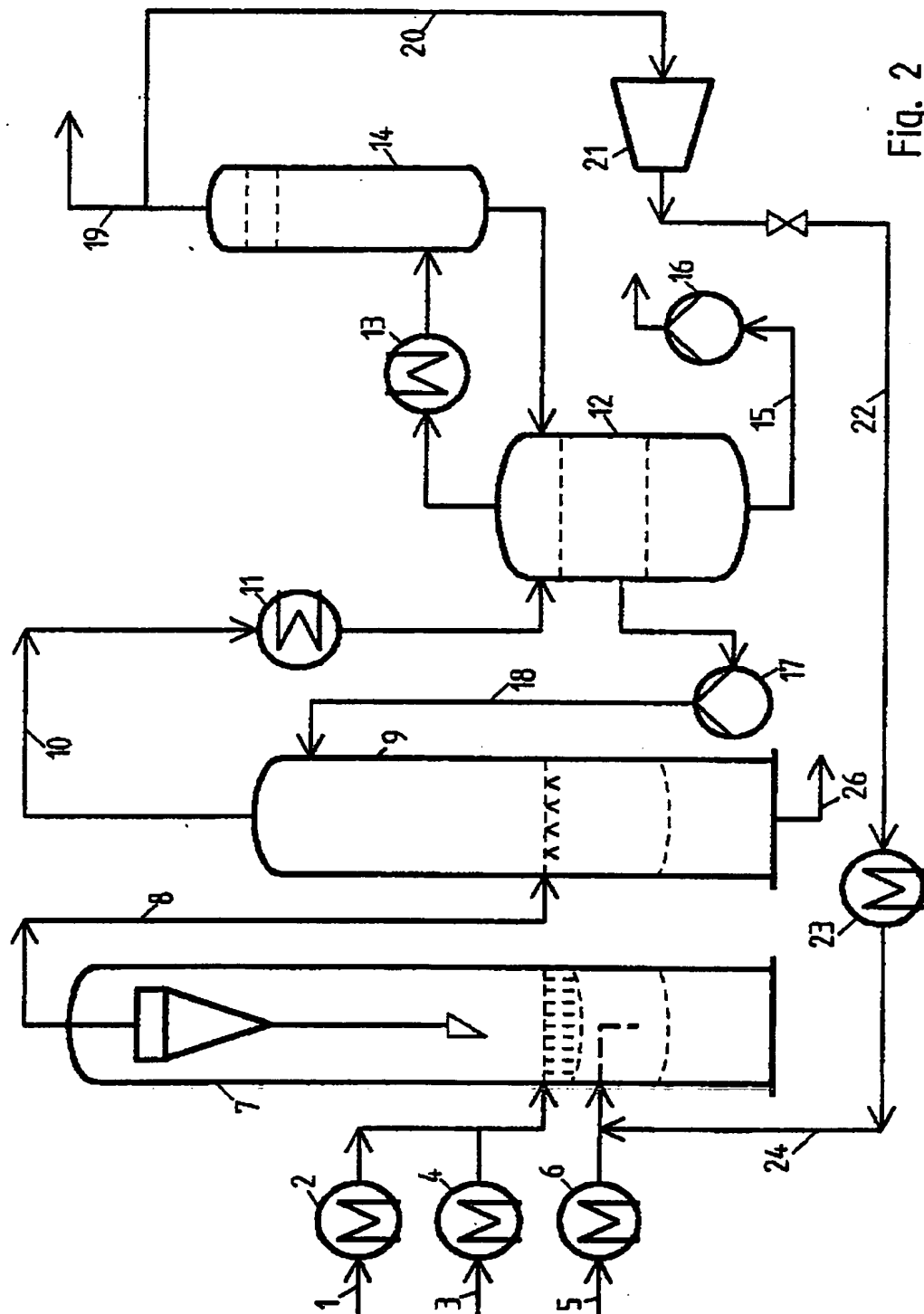


Fig. 2